

转型法制备高纯偏钒酸铵过程 杂质协同控制研究

贾美丽^{1,2}, 王宝华³, 杜浩⁴, 胡飞飞⁵, 刘金玉^{1*}, 祁健³, 赵备备³

(1. 河北民族师范学院化学与化工学院, 河北承德 067000; 2. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 3. 承德钒钛新材料有限公司, 河北承德 067102; 4. 中国科学院过程工程研究所战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190; 5. 大连大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116020)

摘要: 针对传统偏钒酸铵制备工艺存在的流程冗长、成本高昂等问题, 基于钒酸根离子在不同 pH 条件下的形态转化特性, 创新性地提出通过精确调控介质 pH 值实现多钒酸根($V_{10}O_{28}^{6-}$)向偏钒酸根(VO_3^-)的直接转化。在此过程中, 杂质元素(Na、K、Cr、As)分别以 Na^+ 、 K^+ 、 CrO_4^{2-} 、 $HAsO_4^{2-}$ 等离子形态进入溶液相, 实现了偏钒酸铵制备过程中的杂质协同去除。系统研究了转型反应温度、pH 值和液固比对钒回收率及产品纯度的影响机制, 试验结果表明: 当体系 $pH \geq 8$ 时, 可实现 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 向 VO_3^- 的完全转化; 较低的反应温度有利于偏钒酸铵的结晶析出, 从而提高钒回收率; 液固比的增加虽有利于提高转化效率, 但过高的液固比会导致钒回收率降低和资源浪费。通过优化试验确定了最佳工艺参数: 反应温度 30 °C, pH 值 8.5, 液固比 7~10。在此条件下, 纯度 98% 的工业级多钒酸铵可直接转化为偏钒酸铵并结晶析出, 所得产品纯度达 99.75%, 钒回收率为 90.67%, 成功实现了纯度 $\geq 99.5\%$ 偏钒酸铵的一步法制备。该方法显著简化了传统工艺流程, 为高效制备高纯度偏钒酸铵提供了新的技术途径。

关键词: 多钒酸铵; 偏钒酸铵; pH 值; 选择性; 纯化

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2025)06-0047-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.06.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



与作者互动
听语音
聊科研

Collaborative control of impurities in preparation of high-purity ammonium metavanadate by transition method

JIA Meili^{1,2}, WANG Baohua³, DU Hao⁴, HU Feifei⁵, LIU Jinyu^{1*}, QI Jian³, ZHAO Beibe³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, Hebei, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, Liaoning, China; 3. Chengde Vanadium Titanium New Material Co., LTD., Chengde 067102, Hebei, China; 4. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Beijing 100190, China; 5. School of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116020, Liaoning, China)

Abstract: In response to the issues of lengthy process and high cost associated with traditional ammonium metavanadate preparation methods, this study proposes an innovative approach based on the pH-dependent speciation transformation characteristics of vanadate ions. By precisely controlling the pH of the medium, direct conversion of decavanadate ($V_{10}O_{28}^{6-}$) to metavanadate (VO_3^-) was achieved. During this process, impurity elements (Na, K, Cr, As) were effectively removed through their transformation into ionic forms (Na^+ , K^+ , CrO_4^{2-} , $HAsO_4^{2-}$) in the solution phase, enabling simultaneous impurity con-

收稿日期: 2025-04-08; 修回日期: 2025-05-08; 接受日期: 2025-05-16

基金项目: 河北省省级科技计划资助项目(23311501D); 河钢集团重点科技项目(HG2023220)。

作者简介: 贾美丽, 1991年出生, 女, 山西吕梁人, 博士, 研究方向为钒资源的分离与提取, E-mail: 18216405130@163.com;

*通讯作者: 刘金玉, 1979年出生, 女, 河北承德人, 硕士, 副教授, 研究方向为湿法冶金提钒, E-mail: 15903141083@163.com。

trol in ammonium metavanadate preparation. The effects of transformation temperature, pH, and liquid-to-solid ratio on vanadium recovery and product purity were systematically investigated. Experimental results demonstrated that complete conversion of $V_{10}O_{28}^{6-}$ to VO_3^- could be achieved at pH monstrated that complete conversiwere found to favor the crystallization of ammonium metavanadate, thereby enhancing vanadium recovery. While increasing the liquid-to-solid ratio improved conversion efficiency, excessive ratios led to reduced vanadium recovery and resource wastage. Through optimization experiments, the optimal process parameters were set: reaction temperature of 30 °C, pH of 8.5, and liquid-to-solid ratio of 7–10. Under these conditions, industrial-grade ammonium decavanadate with 98% purity was directly converted to crystallized ammonium metavanadate, yielding a product with 99.75% purity and achieving a vanadium recovery rate of 90.67%. This method successfully realized one-step preparation of ammonium metavanadate with purity of 99.5%. This method significantly simplifies the traditional process flow and provides a new technical approach for the efficient preparation of high-purity ammonium metavanadate.

Key words: ammonium polyvanadate, ammonium metavanadate, pH value, selectivity, purification

0 引言

钒是重要的战略金属,广泛应用于高端钢铁、航空航天、新能源等领域^[1-4]。多钒酸铵($(NH_4)_6V_{10}O_{28}$,简称APV)是目前主流钒产品五氧化二钒生产过程的中间产品,国内外60%以上的钒产品是以钒渣为原料,采用钒渣钠化焙烧—水浸工艺生产的^[5],水浸后的含钒溶液调节pH值在1~3添加铵盐沉钒可获得APV,APV煅烧即得到五氧化二钒产品^[6-7]。钒渣成份复杂,钠化焙烧工艺实现钒高效提取的同时,钒渣中伴生的杂质铬、硅、锰、磷等极易在氧化焙烧过程与钠盐添加剂发生反应,并在水浸时与钒一起进入溶液,影响后续铵盐沉钒获得多钒酸铵的纯度^[8-10]。为了获得质量合格的钒产品,通常需要在铵盐沉钒前进行铬、硅、磷等杂质的脱除,以保证获得纯度在98%以上的工业多钒酸铵^[8,11-12]。

偏钒酸铵(NH_4VO_3 ,简称AMV)也是一种重要的钒产品和化工原料,主要用于脱硝催化剂、发光材料、媒染剂、陶瓷颜料以及新型薄膜材料等的制备^[13-14],相关领域对偏钒酸铵的纯度要求较高($\geq 99.5\%$)。高纯偏钒酸铵的制备方法包括化学沉淀净化-多级结晶法、溶剂萃取法、离子交换法、梯级阳离子置换法等^[15-19],化学沉淀净化-多级结晶法是高纯偏钒酸铵制备的传统方法,主要是通过添加除杂剂的方式脱除含钒液中对应的杂质,除杂后溶液再通过冷却结晶获得偏钒酸铵产品,操作简单,但流程长、成本偏高;梯级阳离子置换法是近年来发展的新工艺,是利用钒酸钙和碳铵溶液反应后获得偏钒酸铵溶液,冷却结晶后获得偏钒酸铵产品的,流程短、工艺清洁,但尚需产业化验证^[20-21]。

笔者提出了一种以工业多钒酸铵为原料直接转型制备高纯偏钒酸铵的方法,利用钒酸根在不同

pH条件下离子存在形式不同的原理^[22],通过调控介质环境使钒酸根从 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 转变为 VO_3^- ,从而实现从多钒酸铵到偏钒酸铵的直接转型。同时,介质环境差异导致溶液中As、Cr、Mn、P、S等杂质离子存在形态发生变化^[23-25],利用离子形态差异实现杂质的协同调控和分离。研究了pH值、反应温度、液固比等条件对多钒酸铵在氨介质中转型生成偏钒酸铵的影响规律,获得多钒酸铵转型过程中As、Cr、Na、K等杂质走向及协同调控规律,在工业多钒酸铵转型制备偏钒酸铵的同时实现产品中杂质的协同控制,获得纯度 $\geq 99.5\%$ 的高纯偏钒酸铵,为高纯偏钒酸铵短流程、经济制备开辟新的路径。

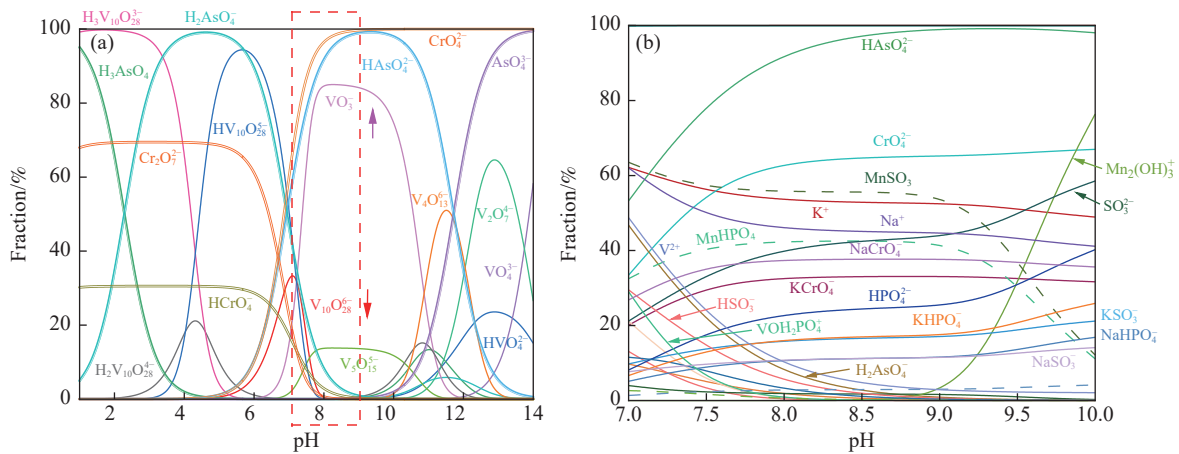
1 试验部分

1.1 转型原理

多钒酸铵转型法制备偏钒酸铵的技术原理为:钒酸根在不同pH值条件下存在多种形态,例如,多钒酸铵(APV)沉淀的原理是利用低pH值下($pH=1\sim 2$)多钒酸根 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 与 NH_4^+ 发生式(1)中反应生成多钒酸铵沉淀析出。由图1可以看出,当 $pH>6$ 后,溶液中偏钒酸根 VO_3^- 开始出现,溶液中钒主要形式为 $V_{10}O_{28}^{6-}$;当pH值升至7时,溶液中 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 浓度开始下降,同时 VO_3^- 浓度快速升高,当 $pH>8$ 时, $V_{10}O_{28}^{6-}$ 消失,钒酸根离子全部转变为 VO_3^- ,且在 $pH=8.5$ 时达到最大值。因此,研究的转型法原理为:采用 NH_4^+ 调控介质pH值至8以上,使多钒酸根中 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 转型为 VO_3^- ,反应见式(2),利用偏钒酸铵溶解度随温度降低而降低的原理,调控温度使 NH_4VO_3 进入固相^[26],而工业多钒酸铵中夹杂的As、Cr、Mn、P、Na、K等在溶液中存在的离子形态如图1所示,当pH值大于8时,大部分杂质,

特别是与钒性质相似的 Cr、As 离子以含氧酸根离子 CrO_4^{2-} 、 HAsO_4^{2-} 形式存在, 可留在液相中(图 2),

从而实现多钒酸铵转型为偏钒酸铵过程中杂质的协同控制。



(a) V、As 和 Cr 在不同 pH 值下的离子形态分布; (b) 杂质 As、Cr、Mn、P、Na、K 在 pH 值为 7~10 范围的离子分布

图 1 As、Cr、V 等在不同 pH 值溶液中的存在状态(25 °C)

Fig. 1 The existence of As, Cr, V, etc. in solution at different pH values (25 °C)

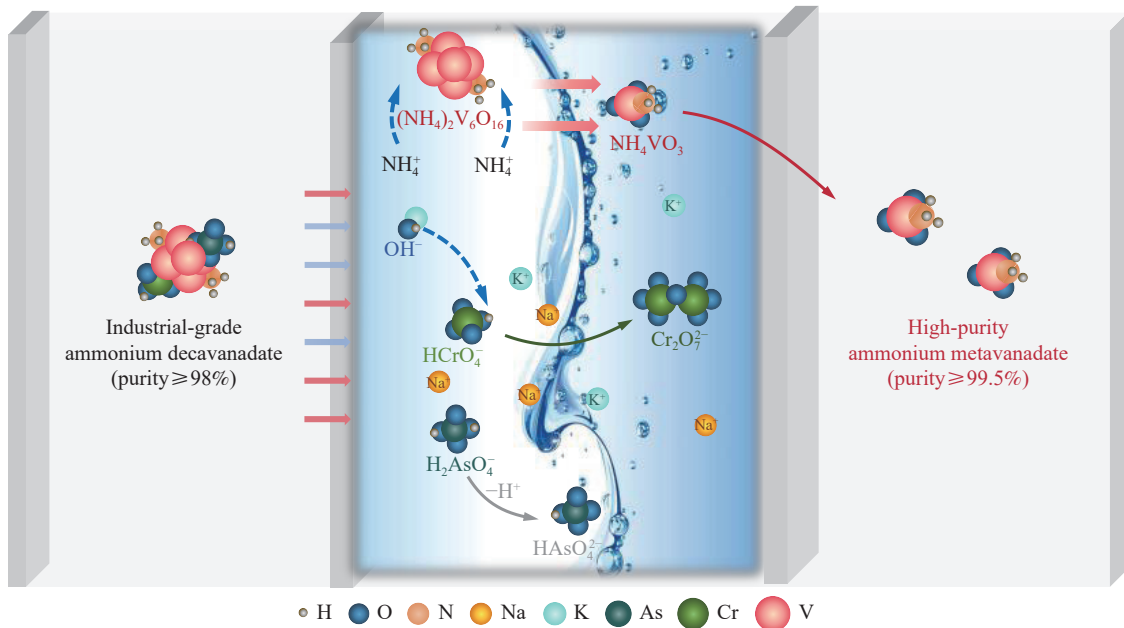
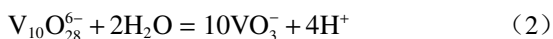
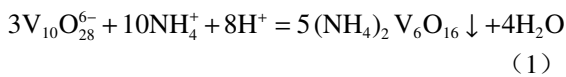


图 2 多钒酸铵转型制备偏钒酸铵示意

Fig. 2 Schematic diagram of the conversion of ammonium polyvanadate to ammonium metavanadate



1.2 试验试剂和仪器

试验所用多钒酸铵的成分如表 1 所示, 物相分析如图 3 所示。多钒酸铵纯度为 98%, 从表 1 可以看出, Na 和 K 的含量均超过 0.1%, Fe 和 Al 的含量次之, Cr、Ca 的含量较少, 约 0.05% 左右, Ti 和 Mg 元素的含量最低, 只有 0.02% 和 0.03%。从图 3 可

以看出, 多钒酸铵的 XRD 图衍射峰出峰位置均与 PDF 卡匹配, 即原料是 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 。观察 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 的特征峰, 可以看出峰的半峰宽均较窄, 没有出现其它的峰值, 衍射峰都很尖锐, 这表明样品中杂质含量较低, 没有明显影响物相组成的杂质。

试验所用氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, GR) 为国药集团化学试剂有限公司生产, 纯水为 Milli-Q 超纯水仪制备, 电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

Avio220 Max 型电感耦合等离子体发射光谱仪

(珀金埃尔默股份有限公司)用于对液体样品的元素成分进行定量分析;JSM-7610F热场发射扫描电镜(日本电子株式会社)用于检测固体样品的微观形貌特征;Empyrean型X射线衍射仪(荷兰帕纳科公司)用于测定固体样品的物相组成。

表1 原料多钒酸铵中杂质成分含量

Table 1 Impurity content in ammonium decavanadate %									
Purity	As	Cr	Fe	Ca	Ti	Al	Na	K	Mg
98.32	0.04	0.058	0.062	0.05	0.02	0.07	0.11	0.18	0.03

1.3 试验方法

1.3.1 多钒酸铵转型制备偏钒酸铵试验

称取一定质量的工业多钒酸铵,按液固比(体积/质量, mL/g)5~20加入装有纯水的烧杯中,置于

恒温水浴锅中(30~90℃),搅拌并缓慢滴加氨水至目标pH值稳定。反应1h后,真空抽滤分离固液相,对滤液进行成分分析,滤渣置于通风干燥箱中在60℃下烘干12h,烘干后进行偏钒酸铵的成分、物相、形貌表征。流程如图4所示。

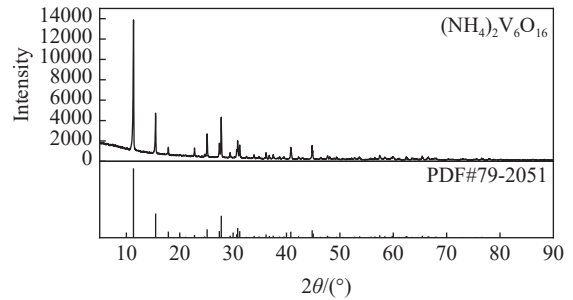


图3 多钒酸铵原料XRD图谱
Fig. 3 XRD pattern of ammonium polyvanadate

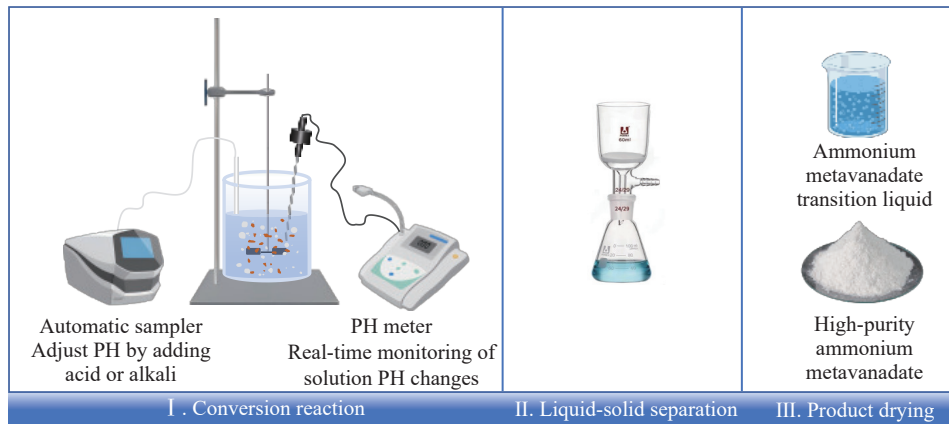


图4 多钒酸铵转型制备偏钒酸铵工艺流程

Fig. 4 Process flow chart of the transformation of ammonium polyvanadate to ammonium metavanadate

1.3.2 分析方法

取5 mL偏钒酸铵转型液至100 mL容量瓶中进行定容;取0.05~0.1 g转型得到的偏钒酸铵固体至100 mL烧杯中,加少量30%盐酸进行溶解,待固体全部溶解后转入100 mL容量瓶中,用高纯水定容至100 mL,摇匀静置,稀释一定倍数后用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测分析溶液中各元素浓度/含量。通过X射线衍射仪对固体样品进行物相分析,扫描角度为5°~90°,扫描时间9 min。

2 试验结果与讨论

2.1 反应温度对多钒酸铵转型过程杂质走向的影响

偏钒酸铵溶解度受温度的影响较大,为了在多钒酸铵转型为偏钒酸铵的同时实现杂质元素的最大释放和溶解,在pH值8、液固比10、反应时间

1 h条件下,考察了转型温度从常温(16℃)到90℃对转型溶液中各种元素含量的影响,试验结果如图5所示。

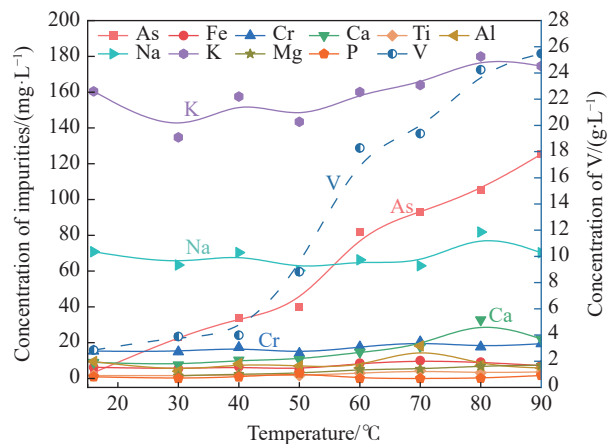


图5 转型溶液中各元素浓度随温度变化
Fig. 5 The concentration change of elements in solution at different temperatures

由图 5 可知, 在转型介质 pH 值 8、转型时间 1 h、液固比 10 条件下, 转型液中各成分含量均随转型温度的升高而增多, 但呈现不同的溶出特性。Na、K 元素呈现波动变化, 增长速率较小, 表明其溶解行为受温度影响较小。原因是 Na、K 盐类具有高溶解度, 另一可能原因是钠钾杂质元素多附着于多钒酸铵表面, 容易被水洗脱附; 其他元素, 如 Fe、Ca、Al、Cr、Ti 的含量在转型溶液中变化趋势较弱, 尽管升高温度可加快分子热运动, 提高 Ca、Al、Cr、Ti 的溶解度, 但这些杂质在多钒酸铵中赋存含量较低, 因此, 其溶解进入转型溶液后, 浓度随温度的变化不明显。

图 5 显示钒浓度随温度升高呈非线性增长: 16 °C 时为 2.85 g/L, 40 °C 后溶出速率显著加快, 90 °C 达 25.48 g/L, 该趋势与偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 溶解度规律一致, 证实低温 (≤ 40 °C) 有利于钒保留在固相。因此, 为了达到多钒酸铵直接转型为偏钒酸铵的目的, 转型温度选较低温度为宜。

图 6 为不同温度下转型产物的 XRD 图。不同温度下转型得到的偏钒酸铵成分如图 7 所示。图 8 为不同温度下转型产物偏钒酸铵的纯度及钒的收得率。

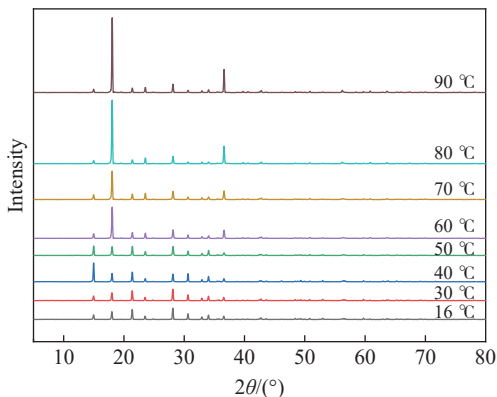


图 6 不同温度下转型产物 XRD 结果

Fig. 6 XRD patterns of transition products at different temperatures

图 6 中 XRD 证实所有条件下产物均为纯相 NH_4VO_3 (无杂峰), 且高温样品衍射峰强度增强, 表明晶粒尺寸增大。图 7 显示, 偏钒酸铵产物中杂质含量均低于 0.1%, 图 8 中 NH_4VO_3 的纯度结果显示, 在低温 16 °C 时, 产物偏钒酸铵纯度为 98.59%, 表明低温环境下多钒酸铵中的杂质溶解进入溶液中的效果较差, 而转型温度在 30 °C 以上时, NH_4VO_3 的纯度均 $\geq 99.5\%$ 。结合钒的收得率可知, 随着转型温度升高, 偏钒酸铵的溶解度增大, 大量偏钒酸铵留在转型溶液中, 因此, 随着温度升高, 溶解损失使得到

的固相转型产物越少, 钒的收得率降低, 因此, 为了保证钒的高收得率及偏钒酸铵产品高纯度, 转型温度优选 30 °C。

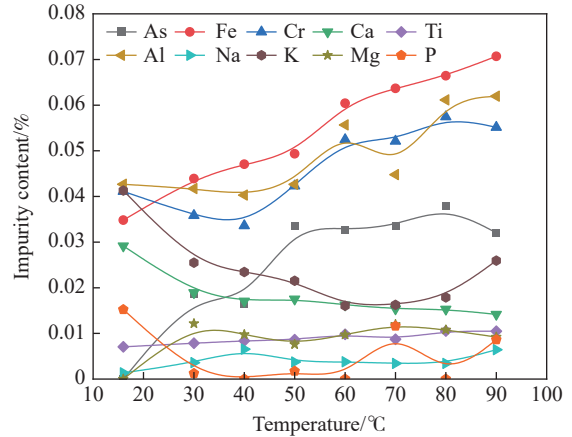


图 7 不同温度下转型产物中杂质含量

Fig. 7 Impurity content in transition products at different temperatures

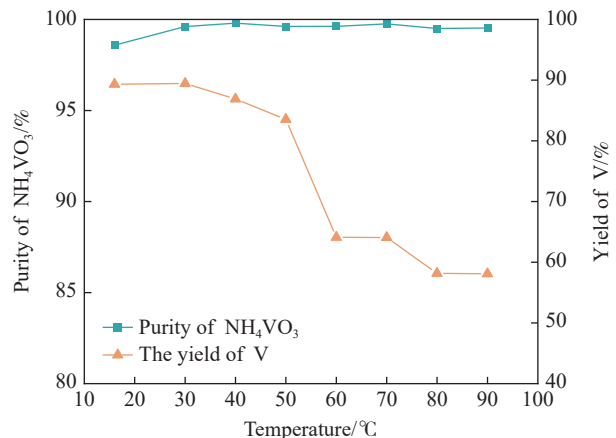


图 8 不同温度下转型产物偏钒酸铵纯度及钒的收得率

Fig. 8 Purity of ammonium metavanadate and yield of vanadium at different temperatures

2.2 pH 值对多钒酸铵转型过程杂质走向的影响

基于钒酸根形态的 pH 依赖性 (VO_3^- 稳定存在于 pH 7~10), 在 30 °C、液固比 10、反应时间 1 h 条件下, 采用氨水调节 pH (避免杂质引入), 研究了不同 pH 值对多钒酸铵转型及杂质走向的影响。

图 9 为不同 pH 值条件下多钒酸铵转型为偏钒酸铵后获得的转型溶液成分。可以看出, 转型溶液中杂质含量随 pH 值的变化均呈上升趋势。由图 1 已知, 转溶介质 pH 为 7 时, 钒主要以多钒酸根离子 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 存在, 转型率低, 杂质滞留在固相中, 因而此时转型溶液中杂质含量和钒含量均较低。随着 pH 值的升高, As 和 Al 的含量呈现类似线性增大的趋势, Cr 和 Fe 呈现先增后降的变化趋势, 如 pH=7 时, Cr 含量为 5.16 mg/L, pH > 9.5 后, 其含量超过

50 mg/L, 当 pH=10 时, 转型溶液中铬的浓度约为 37 mg/L, 这是由于在多钒酸铵“转型-重结晶”的过程中, 原先被包裹或吸附在 APV 结构中的 Fe 和 Cr 杂质会被释放出来, 进入溶液, 使得转型溶液中的杂质 Cr 和 Fe 浓度升高。当 pH 值持续增大后, 在强碱性溶液中, Fe 生成极其难溶的氢氧化铁 (Fe(OH)₃), 它会以无定形或晶型沉淀的形式从溶液中析出。因此, 溶液中的 Fe 浓度急剧下降。OH⁻与 Cr³⁺形成更稳定的羟基络合物(如 [Cr(OH)₄]⁻), 并最终转化为 Cr(OH)₃ 沉淀。这个过程同样导致溶液中的 Cr 浓度下降。此外, 多钒酸铵转型液中 K、Na 浓度较高, 这是由于钠钾为多钒酸铵主要夹带杂质, 随着 pH 值升高多钒酸铵转型为偏钒酸铵, 其夹带的钠钾杂质随之进入转型溶液, 使得溶液中 K、Na 元素含量快速升高。

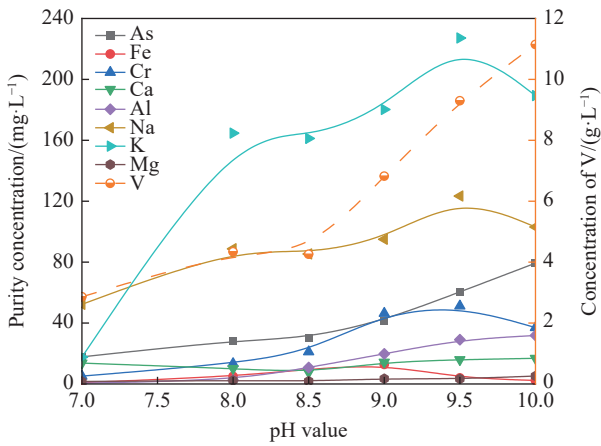


图 9 不同 pH 值下转型溶液各成分浓度

Fig. 9 The concentration of solution at different pH values

转型溶液中的钒含量随转型条件 pH 值增大呈上升趋势。pH 值为 7 时, 转型溶液中钒含量为 2.86 g/L, 此时仅有少部分钒发生离子形态转型, 使得进入溶液中的钒较少; 随着 pH 值升至 8, 溶液中 V₁₀O₂₈⁶⁻几乎全部转型为 VO₃⁻, 并受温度影响快速结晶析出。pH 值在 8~8.5 范围, 转型溶液中 V 含量约 4.3 g/L, 远低于此温度下的偏钒酸铵溶解度, 即偏钒酸铵析出后剩余少量钒在溶液中, 由于加入氨水后溶液的碱性增强, 抑制了偏钒酸铵的水解, 有利于偏钒酸根离子的存在, 铵钒比增大, 使得溶液中 VO₃⁻浓度相对增加, 为偏钒酸铵结晶提供了更多的成晶离子, 在一定程度上有利于偏钒酸铵结晶的形成。继续提高 pH 值后, 转型溶液中钒含量显著升高, 当 pH 值为 10 时, 溶液中钒含量达到 11.14 g/L, 此时, 溶液中铵钒比达到 1.85, 考虑过量氨水可能通过形成可溶性氨络合物(如 [V₄O₁₂(NH₃)₄]⁴⁺)^[27], 抑制了 NH₄VO₃ 的析出。

图 10 为不同 pH 值条件下得到的转型后固相产物的 XRD 图, 结果显示, pH 值为 7 时, 产物中主要物相仍为多钒酸铵 (NH₄)₂V₆O₁₆, 存在少量 NH₄VO₃ 杂峰, 即仅有少量多钒酸铵发生转型。当 pH 值升至 8 后, 转型产物为 NH₄VO₃, 无其他杂峰, 表明 pH 值为 8 时, V₁₀O₂₈⁶⁻即可全部转型为 VO₃⁻。

图 11 为不同 pH 值下转型后固相产物的成分。结果显示, pH 为 7 时, 因多钒酸铵未发生完全转型, 部分原料留存, 导致固相中杂质含量最高; 随 pH 值升高, 转型产物中各杂质含量均呈下降趋势, 其中 Na、K、Cr 的变化尤为明显, pH=8 时, 固相中的杂质 K 和 Na 含量骤降至 0.1% 以下, 其他杂质含量同样低于 0.1%, 当 pH 值 ≥ 8.5 后, 转型产物中杂质含量趋于稳定, 此时各杂质元素随着多钒酸铵全部溶解进入转型溶液后, 钒以偏钒酸铵结晶析出, 而杂质元素仍留在溶液中, 使得产物中的杂质含量大大降低, 实现了钒产品转型的同时与杂质分离。

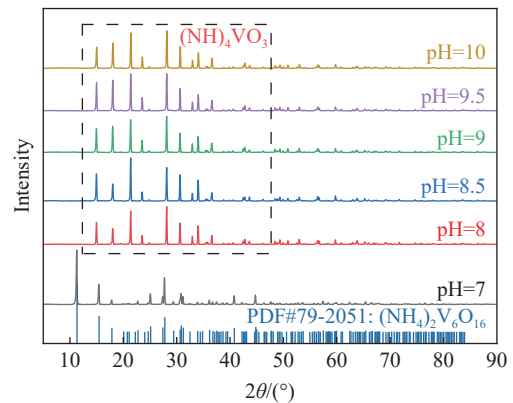


图 10 不同 pH 值下转型产物的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD patterns of transition products at different pH values

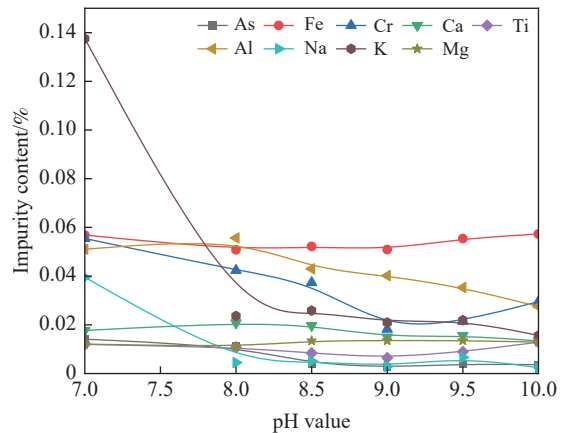


图 11 不同 pH 值得到的转型产物中的杂质含量

Fig. 11 Impurity contents in transition products at different pH values

基于试验数据, 学者系统研究了 pH 值(8~10)对多钒酸铵转型过程的影响规律(图 12), 所得的偏

钒酸铵纯度均高于 99.5%，而钒收得率呈现典型的“火山型”曲线：pH 为 8 时， $V_{10}O_{28}^{6-}$ 转型为 VO_3^- ，初始结晶阶段收得率中等；使用氨水调节 pH 值继续升高，溶液中 NH_4^+ 浓度增大，提高了溶液中的铵钒比，促进 VO_3^- 与 NH_4^+ 的结合， NH_4VO_3 进一步结晶析出，钒的收得率在 pH 值为 8.5 时达到最大。此外，由于氨水的加入会增加溶液中的离子强度，适当增加离子强度可以降低离子的活度系数，使溶液中离子的有效浓度增加^[28]，根据溶度积原理，当离子浓度乘积达到偏钒酸铵的溶度积时，就会促进偏钒酸铵结晶析出。当继续增大 pH 值，即氨水加入量过多时，离子强度过大，可能会导致溶液中其他离子与偏钒酸根离子之间的相互作用过于复杂，反而不利于偏钒酸铵晶体的生长，因此，pH≥9 时多钒酸铵向偏钒酸铵转型的收得率不升反降。综合考虑，选择转型介质 pH 值条件为 8.5，此条件下钒的收得率最高，且可得到纯度较高的偏钒酸铵产品。

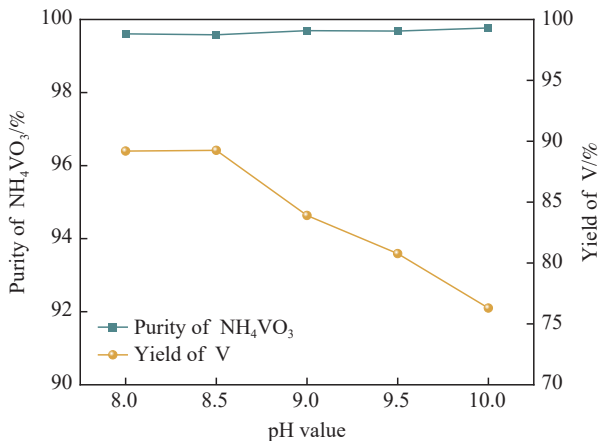


图 12 在不同 pH 值下 NH_4VO_3 的纯度及钒的收得率
Fig. 12 Purity of NH_4VO_3 and transition rate of vanadium at different pH values

2.3 液固比对多钒酸铵转型过程杂质走向的影响

基于前期确定的优化条件 (pH 8.5, 30 °C)，系统考察了液固比对钒酸铵转型过程的影响规律，结果如图 13 所示。由图 13 可知，转型溶液中的杂质元素含量随液固比增加呈单调递减趋势，Na、K 降幅最显著。钒浓度随液固比增大呈现“V 型”变化曲线：液固比=5 时，发生转型的固相钒量较多，溶液中的钒浓度接近偏钒酸铵饱和度，以偏钒酸铵晶体形式析出，溶液中剩余钒浓度为 5.05 g/L，已低于偏钒酸铵的饱和度；当液固比增大到 15 时，由于溶解的钒量减少，且溶液中的钒发生结晶析出，因此转型溶液中的钒含量下降至 4.57 g/L；随着液固比继续增大，参与转型的原料多钒酸铵用量更少，尽管液固比增大可促进固相的转型溶解，但由于此时转

型溶液中的钒浓度降低至偏钒酸铵饱和点，未达到 NH_4VO_3 结晶所需钒浓度，因此大部分钒无法结晶而留在溶液中，导致转型溶液中的钒含量不降反增。

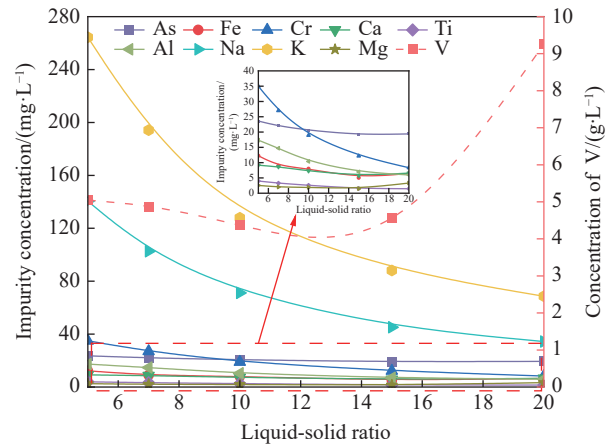


图 13 转型溶液中各元素浓度随液固比变化
Fig. 13 The concentration of each element in the solution varying with different liquid-solid ratios

图 14 为不同液固比条件下得到的转型产物的 XRD 图，结果显示，在液固比 5~20 的考察范围条件下得到的转型产物均为 NH_4VO_3 ，且随着液固比增大，峰强度增高，即得到的 NH_4VO_3 晶粒越大。

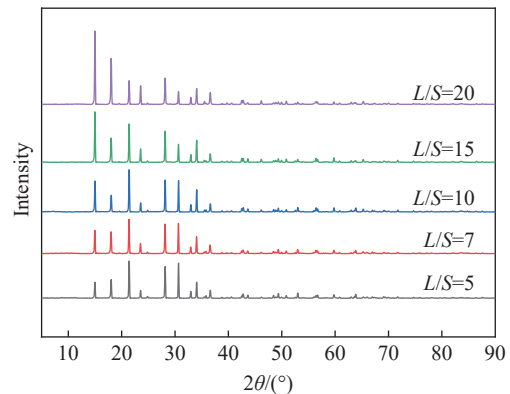


图 14 不同液固比下转型产物的 XRD 图谱
Fig. 14 XRD patterns of transition products at different liquid-solid ratios

图 15 是转型产物偏钒酸铵的成分受液固比影响的结果，图 15 显示，随着液固比增大，转型产物中各杂质含量发生微弱起伏变化，各元素含量均未超过 0.1%，进一步证明多钒酸铵转型过程中，原料中的杂质大部分被留在转型溶液中，从而降低了固相钒产品的杂质含量。

图 16 为不同液固比条件下得到的偏钒酸铵纯度及钒的收得率。液固比为 5 时，由于体积溶液中固相含量较高，多钒酸铵不能与 NH_4^+ 充分接触，导致钒的转型速率较慢，得到的偏钒酸铵纯度仅为

99.04%;随着液固比继续增大,促进 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 快速转型为 VO_3^- , 偏钒酸铵产物的纯度均在 99.6% 以上。钒的收得率在液固比 5~20 范围呈下降趋势,在液固比为 5 时,由于溶液中参与转型的固相比较多,相同反应时间其收得率达 92.34%;当液固比继续增大,钒的收得率开始降低,这是因为液固比增大,使得原料的加入量减少,造成溶液中的钒含量降低,其中部分钒会结晶析出,剩余钒含量低于偏钒酸铵结晶析出的浓度条件而被留在转型溶液中,因此,转型得到的偏钒酸铵固相更少,使得钒收得率快速下降。同时考虑液固比增大会带来水资源的大量浪费,不利于工业应用,综合考虑偏钒酸铵产物纯度和钒的收得率,选择液固比 7~10。

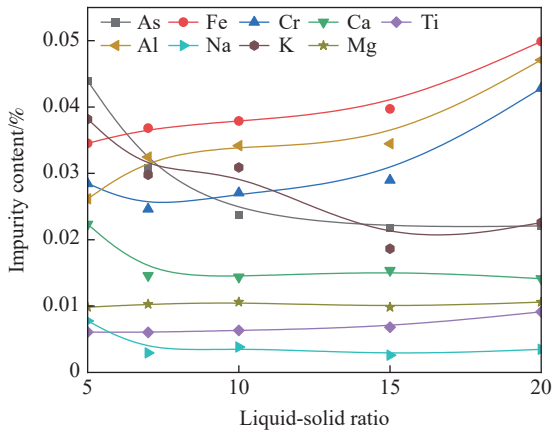


图 15 偏钒酸铵产物中杂质含量与液固比的关系
Fig. 15 Relationship between impurity content and liquid-solid ratio in NH_4VO_3 products

2.4 优化工艺参数下转型试验结果

从多钒酸铵转型试验可知,合理控制 pH 值和液固比有利于多钒酸铵转型为偏钒酸铵,获得优化工艺条件为:转型温度 30 °C, pH 值 8.5, 液固比 7~10。表 2 为最优转型条件(30 °C, pH 8.5、液固比 7)下钒酸铵转型前后的杂质成分,图 17 为优化转型产物偏钒酸铵 XRD、SEM 结果。从表 2 中多钒酸铵与偏钒酸铵杂质含量对比可知,经过转型,固相中各杂质含量明显降低,所得偏钒酸铵纯度达到 99.7% 以上,收得率为 90.67%。图 17 显示偏钒酸铵产物中无其他杂质物相衍射峰,产品呈片状结构,表面平滑。

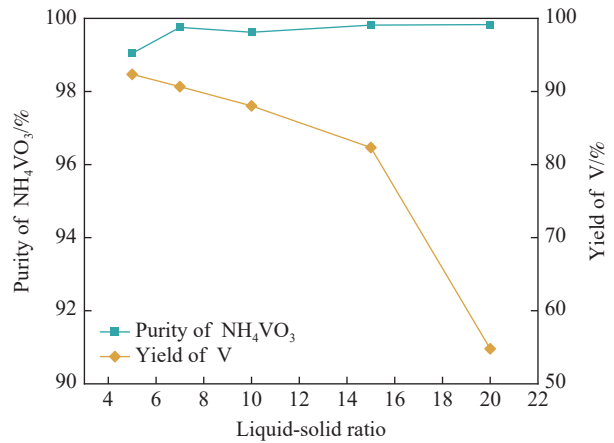
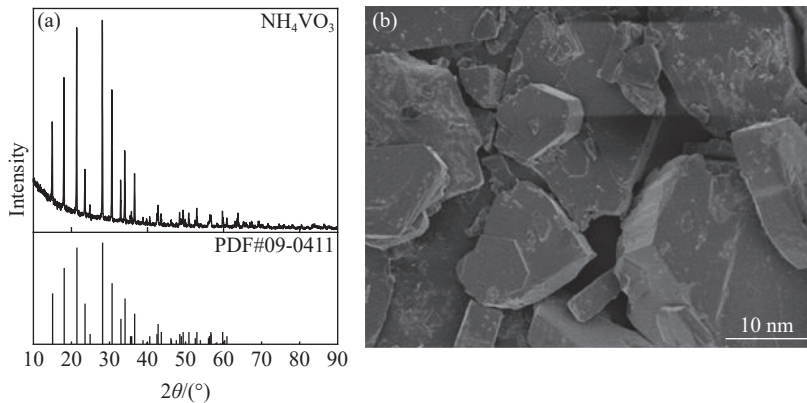


图 16 偏钒酸铵产物纯度及钒收得率与液固比的关系
Fig. 16 Effects of liquid-solid ratio on the purity of products and V transition rate

表 2 转型前后固相杂质成分
Table 2 Solid impurity compositions before and after transformation

Samples	Purity	As	Fe	Cr	Ca	Ti	Al	Na	K	Mg
Ammonium decavanadate	98.20	0.04	0.062	0.058	0.05	0.02	0.07	0.11	0.18	0.03
Ammonium metavanadate	99.75	0.03	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.00	0.03	0.01



(a) XRD 图谱; (b) SEM 形貌

图 17 转型产物的表征

Fig. 17 XRD pattern and SEM image of a typical transformation product

3 结论

1) 利用钒酸根在不同 pH 值条件下离子存在形态不同的特性,可通过调控介质 pH 值实现钒酸根离子从多钒酸根 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 到偏钒酸根 VO_3^- 的转变;利用偏钒酸铵的溶解度随温度降低而降低的原理,通过调控转型过程反应温度,使得偏钒酸铵固相析出,实现一步转变;

2) 获得了多钒酸铵转型制备偏钒酸铵过程杂质协同控制优化条件。结果表明转型条件 $pH \geq 8$ 时,方可实现钒从 $V_{10}O_{28}^{6-}$ 到 VO_3^- 的完全转型;低

温条件利于偏钒酸铵的结晶析出,获得高的钒收得率;提高液固比可加快钒的转型发生,但过高的液固比导致低的钒收得率及水资源的浪费。最终在优化转型温度 30 °C、pH 值 8.5、液固比 7 的条件下,实现钒收得率约 90.67%,获得纯度 99.7% 以上的偏钒酸铵产品;

3) 实现了工业多钒酸铵直接转型法制备纯度 $\geq 99.5\%$ 的偏钒酸铵的过程中杂质协同控制,可与现有钒渣钠化焙烧提钒-铵盐沉钒制备多钒酸铵工艺相衔接,为高纯偏钒酸铵的制备开辟一条新路径。

参考文献

- [1] KONG H Y, XIE Q F, WU C L, *et al.* Vanadium-based alloy for hydrogen storage: a review[J]. *Rare Metals*, 2024, 43(12): 6201-6232.
- [2] WANG J, YU W H, XIANG J Y, *et al.* Toward high-purity vanadium-based materials: Fundamentals, purifications, and perspectives[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 476: 143721.
- [3] SUN Q Q, CHEN Z X, YANG Z Y, *et al.* Amorphous vanadium oxide loaded by metallic nickel-copper towards high-efficiency electrocatalyzing hydrogen production[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, 38(6): 647-655.
(孙强强, 陈子璇, 杨子玥, 等. 金属镍铜钒氧化物的高效电解产氢性能[J]. *无机材料学报*, 2023, 38(6): 647-655.)
- [4] WANG C, LI L J, DU H. Cleaner production of 3.5 valent vanadium electrolyte from ammonium metavanadate by ammonia reduction-sulfuric acid dissolution method[J]. *Tungsten*, 2024, 6(3): 555-560.
- [5] XIANG J Y, BAI L W, LU X, *et al.* Selective recovery of vanadium from high-chromium vanadium slag by a mechanically activated low-sodium salt roasting-water leaching process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111304.
- [6] ZHENG H W, LI Q N, LING Y Q, *et al.* Research on microwave drying technology in the procedure of preparation of V_2O_5 from ammonium polyvanadate (APV)[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(7): 2530-2542.
- [7] PU J, GAO L, YANG Z, *et al.* The application of microwave irradiation technology on the preparation of V_2O_5 from ammonium polyvanadate (APV)[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 109: 1-7.
- [8] CHEN X M, LI H Y, WEI C C, *et al.* Selective chemical etching of vanadium slag enables highly efficient and clean extraction of vanadium[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(3): 1327-1335.
- [9] AN Y R, MA B Z, ZHOU Z E, *et al.* Extraction of vanadium from vanadium slag by sodium roasting-ammonium sulfate leaching and removal of impurities from weakly alkaline leach solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110458.
- [10] WEN J, JIANG T, XU Y Z, *et al.* Efficient extraction and separation of vanadium and chromium in high chromium vanadium slag by sodium salt roasting- $(NH_4)_2SO_4$ leaching[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 71: 327-335.
- [11] GUO Y, LI H Y, CHENG J, *et al.* Highly efficient separation and recovery of Si, V, and Cr from V-Cr-bearing reducing slag[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118296.
- [12] FENG G S. Optimization and study on process parameters for preparation of high quality ammonium polyvanadate[J]. *World Nonferrous Metals*, 2020(24): 148-149.
(冯国晟. 制备高品质多钒酸铵工艺参数优化与研究[J]. *世界有色金属*, 2020(24): 148-149.)
- [13] FOU DA M, SALEH H, ABD-ELZAHER M, *et al.* The reactivity of products of thermal interaction between ammonium vanadate and potassium sulfite as catalysts for oxidation of sulfur dioxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 223(1-2): 11-27.
- [14] ZENG S Q, WANG J Y, LI P F, *et al.* Structural design of screw conveyor for viscous material such as ammonium metavanadate[J]. *Soda Industry*, 2024(2): 22-24.
(曾帅强, 王建业, 李鹏飞, 等. 偏钒酸铵等黏性物料用螺旋输送机结构设计[J]. *纯碱工业*, 2024(2): 22-24.)

- [15] KOKKO M, HU T, LASSI U, *et al.* A study of direct NH_4VO_3 crystallization from dilute V solutions and the effect of impurities (Fe, Mn) on crystallization[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2025, 1-14.
- [16] KOKKO M, KAUPPINEN T, HU T, *et al.* Two-stage leaching of calcium and vanadium from high-calcium steelmaking slag[J]. *Environmental Technology*, 2024, 45(27): 5966-5981.
- [17] LI Q G, ZHANG Q X, ZENG L, *et al.* Removal of vanadium from ammonium molybdate solution by ion exchange[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(3): 735-739.
- [18] JING X H, WANG J Y, CAO H B, *et al.* Rapid selective extraction of V(V) from leaching solution using annular centrifugal contactors and stripping for NH_4VO_3 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 187: 407-414.
- [19] WANG S N, DU H, ZHENG S L, *et al.* New technology from sodium vanadate to vanadium oxide by calcification and carbonization-ammonium process[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(7): 2781-2789.
(王少娜, 杜浩, 郑诗礼, 等. 钒酸钠钙化-碳化铵沉法清洁制备钒氧化物新工艺[J]. *化工学报*, 2017, 68(7): 2781-2789.)
- [20] JIA M L, DU H, ZHANG Y, *et al.* Research on the vanadium extraction from deactivated sulfuric acid catalyst featured with two-step and selectively[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(5): 9-16.
(贾美丽, 杜浩, 张懿, 等. 失活硫酸催化剂两步法选择性清洁提钒研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(5): 9-16.)
- [21] WANG S N, DU H, JIA M L, *et al.* Study advances on preparation technology of high purity V_2O_5 [J]. *Hebei Metallurgy*, 2021(8): 9-15.
(王少娜, 杜浩, 贾美丽, 等. 高纯 V_2O_5 制备工艺研究进展[J]. *河北冶金*, 2021(8): 9-15.)
- [22] AURELIANO M, CRANS D. Decavanadate ($\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$) and oxovanadates: Oxometalates with many biological activities[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2009, 103(4): 536-546.
- [23] LI H D, SONG H, YANG Y K, *et al.* One-time removal of V(V) and Cr(VI) from aqueous solution of different pH by sulphate green rust: The overlooked adsorption and reactivity of Fe (III)-Cr(III) oxides[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354.
- [24] KEIM M, MARKL G. Formation of galena pseudomorphs after pyromorphite[J]. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 2017, 194(3): 209-226.
- [25] HUANG R, LUO L, HU W, *et al.* Insight into the pH effect on the oxygen species and Mn chemical valence of Co-Mn catalysts for total toluene oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(13): 4157-4168.
- [26] GUO X M. Applied fundamental research on the cooling crystallization of ammonium metavanadate[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
(郭雪梅. 偏钒酸铵冷却结晶分离的应用基础研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.)
- [27] PENG H. A literature review on leaching and recovery of vanadium[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103313.
- [28] XU H, LI H S, WANG D. Study on CaSO_4 crystallization process and its influential factors[J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(5): 67-69.
(徐海, 郦和生, 王崇. 硫酸钙结晶过程及其影响因素研究[J]. *工业水处理*, 2011, 31(5): 67-69.)